

AN 1999:587999 CAPLUS

DN 131:235817

TI Phase-change **optical** recording **medium** having  
chalcopyrite compound recording layer

IN Kaneko, Kazuhiro; Onda, Tomohiko

PA Kao Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM G11B007-24

ICS G11B007-24; B41M005-26; C23C014-06

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other  
Reprographic Processes)

Section cross-reference(s): 56

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11250499	A2	19990917	JP 1998-49611	19980302
PRAI	JP 1998-49611		19980302		

AB The medium comprises a transparent substrate successively laminated with a ZnS- and SiO<sub>2</sub>-contg. protecting film, a recording film composed of M-In-Sb-Te alloy (M = Au, Ag, Ag-V, Cu, Pd), a ZnS- and SiO<sub>2</sub>-contg. protecting film, and a reflective film, in which either or both of the protecting films contain N. The medium shows improved durability in repeated use of recording and erasing.

ST phase change **optical** recording **disk**; chalcopyrite recording layer **optical disk**; silica zinc sulfide protecting layer **optical disk**; nitrogen doping protecting layer **optical disk**

IT **Optical disks**  
(phase-change **optical** recording **medium** having chalcopyrite compd. recording layer)

IT 1314-98-3, Zinc sulfide, uses 7631-86-9, Silica, uses

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(protecting layer contg.; phase-change **optical** recording **medium** having chalcopyrite compd. recording layer)

IT 7727-37-9, Nitrogen, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(protecting layer contg.; phase-change **optical** recording **medium** having chalcopyrite compd. recording layer)

IT 216873-56-2 216873-66-4 220912-69-6 222295-92-3 222295-97-8

240133-11-3 243860-70-0 **243860-71-1** 243860-72-2

243860-73-3

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(recording layer; phase-change **optical** recording **medium** having chalcopyrite compd. recording layer)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250499

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 N
	5 1 1		5 1 1
	5 3 5		5 3 5 G
B 4 1 M 5/26		C 2 3 C 14/06	L
C 2 3 C 14/06		B 4 1 M 5/26	X
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-49611

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月2日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 金子 和弘

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

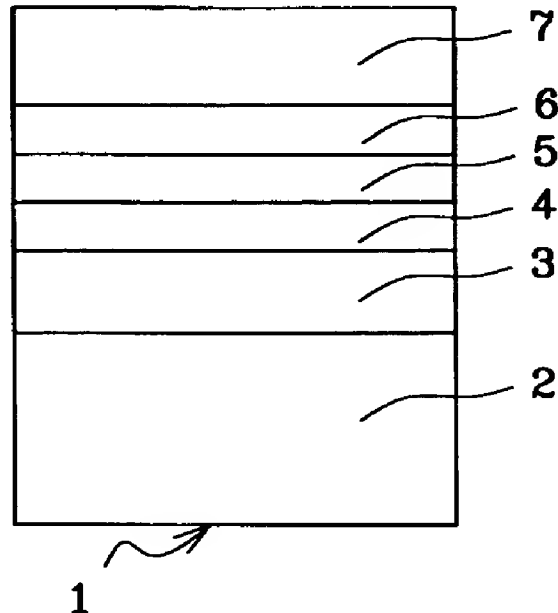
(74) 代理人 弁理士 笹島 富二雄

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 光記録媒体の繰り返し記録消去特性を改善する。

【解決手段】 記録膜4がカルコバイライト型化合物からなり、第1保護膜3と第2保護膜5が、ZnS とSiO<sub>2</sub>を含む混合膜からなり、少なくとも一方の保護膜に更に窒素を含ませて形成した光記録媒体1とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】使用する光ビームに対して略透明な基板上に、少なくとも第1保護膜、記録膜、第2保護膜、反射膜をこの順で積膜した光記録媒体において、

前記記録膜が、Au-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te-V 合金、Cu-In-Sb-Te 合金、Pd-In-Sb-Te 合金のいずれかの合金からなり、

前記第1及び第2保護膜が、ZnS とSiO<sub>2</sub>を含む混合膜からなり、少なくとも一方の保護膜に更に窒素を含ませてなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】前記第1保護膜に窒素を含ませてなる請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】前記記録膜が、Au-In-Sb-Te 合金からなり、それぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ で表される、Au、In、Sb、及びTeの組成比率が、  
0原子% $\leq \alpha \leq 25$ 原子%、  
3原子% $\leq \beta \leq 18$ 原子%、  
30原子% $\leq \gamma \leq 67$ 原子%、  
24原子% $\leq \delta \leq 45$ 原子%、  
ただし、99原子% $\leq \alpha + \beta + \gamma + \delta \leq 100$  原子%、  
であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】前記第1保護膜及び第2保護膜の少なくとも一方に、更に酸素を含ませてなる請求項1～3のいずれか1つに記載の光記録媒体。

【請求項5】前記ZnS とSiO<sub>2</sub>を含む混合膜中のSiO<sub>2</sub>のモル比が、10%～30%である請求項1～4のいずれか1つに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、相変化型記録材料からなる記録膜を有する光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型の光記録媒体は、レーザー光を照射することにより記録膜の結晶状態を変化させ、このような状態変化に伴う記録膜の反射率変化を検出するものである。

【0003】相変化型光記録媒体の記録膜の材料としては、結晶状態と非晶質状態とで反射率の差が大きく、非晶質状態の安定度が比較的高い、Ge-Te 系材料が用いられることが多い。その代表的な材料例として、米国特許第3,530,441号に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sb-S、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As等のいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。

【0004】また、安定性、高速結晶化等の向上を目的にGe-Te 系にAu（特開昭61-219692号公報）、Sn及びAu（特開昭61-270190号公報）、Pd（特開昭62-19490号公

報）等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号公報）の提案等もなされている。しかしながら、上述した組成のいずれもが相変化型書き換え可能光記録媒体の記録膜として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。特に、記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに繰り返し記録消去特性の長寿命化が最も重要な課題となっている。

- 10 【0005】これに対し、最近、化学周期律表を用いるとIb-IIIb-VIb<sub>2</sub> やIIb-IVb-Vb<sub>2</sub> で表されるカルコバイライトと呼ばれる化合物を記録膜材料に応用することが提案されている。カルコバイライト型化合物の中でも特にAgInTe<sub>2</sub> は、SbやBiを用いて希釈することにより、光記録媒体の良好な記録膜材料として使用できることが知られている（特開平3-240590号公報、特開平3-99884号公報、特開平3-82593号公報、特開平3-73384号公報等）。更に、この他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録膜が結晶化する際にAgSbTe<sub>2</sub> 相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

- 20 【0006】しかしながら、これらのカルコバイライト系の記録膜材料を用いた光記録媒体は、確かに優れたC/N、消去比、変調度、記録感度を有するが、繰り返し記録消去の寿命が一千万回程度しかないという問題点があった。この問題点を解決するために、本発明者等は特定の組成を有するAu-In-Sb-Te記録膜材料を開発し、先に開示した（特願平9-46225号、特願平9-210745号、特願平9-285785号等）。この記録膜材料は、優れたC/N、消去比、変調度、記録感度、及び繰り返し記録消去特性を有する。特に、繰り返し記録消去特性の寿命が、線速1～3m/sで1万回、線速5～7m/sで10万回と、前記AgSbTe<sub>2</sub> 相を有する記録膜材料に比べて1桁以上大きく、相変化型光記録媒体の記録膜材料として極めて優れた特性を有している。

## 【0007】

- 30 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したAu-In-Sb-Te 記録膜材料を用いても、全ての線速において繰り返し記録消去の寿命が10万回を超えるわけではなく、光磁気ディスクの繰り返し記録消去の寿命が100万回であることに比べると、必ずしも十分ではないという問題点があった。

- 【0008】本発明はこのような従来の問題点に鑑み、繰り返し記録消去特性の更に優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0009】

- 40 【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明の光記録媒体は、使用する光ビームに対して略透明な基板の上に、少なくとも第1保護膜、記録膜、第2保護膜、反射膜をこの順で積膜した光記録媒体において、

前記記録膜が、Au-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te-V 合金、Cu-In-Sb-Te 合金、Pd-In-Sb-Te 合金のいずれかの合金からなり、前記第1及び第2保護膜がZnS とSiO<sub>2</sub>を含む混合膜からなり、少なくとも一方の保護膜に更に窒素を含ませることを特徴とする。

【0010】かかる構成の光記録媒体では、窒素の添加により保護膜の機械的強度が高くなり、記録消去の際の加熱・冷却の繰り返しに伴う保護膜の劣化が抑制されると共に、カルコパイライト型化合物からなる記録膜に悪影響を与える保護膜中の元素（特にイオウ）の拡散が抑制できる。これにより、記録膜にAu-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te-V 合金、Cu-In-Sb-Te 合金、Pd-In-Sb-Te 合金等のカルコパイライト型化合物を用いた光記録媒体の繰り返し記録消去特性を格段に向上させることができる。

【0011】第2保護膜は、第1保護膜に比べて保護膜中の元素（特にイオウ）の拡散はそれほど頻繁ではないので、請求項2に係る発明のように、前記第1保護膜に窒素を含ませる方が効果的である。特に、前記記録膜が、Au-In-Sb-Te 合金の場合には、請求項3に係る発明のように、それぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ で表される、Au、In、Sb、及びTeの組成比率が、0原子% $<\alpha\leq 25$ 原子%、3原子% $\leq\beta\leq 18$ 原子%、30原子% $\leq\gamma\leq 67$ 原子%、24原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$  原子%である場合に、良好な繰り返し記録消去特性を実現できる。

【0012】本願発明と類似の技術として、特公平7-11786号公報に、ZnS とSiO<sub>2</sub>に窒素を含ませることを構成要件とする光記録媒体並びに光記録媒体用保護膜が開示されている。しかしながら、同公報には記録膜材料としてGe-Sb-Te合金以外の示唆はなく、本願発明の、ZnS-SiO<sub>2</sub>-窒素混合膜を、Au-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te合金等のカルコパイライト型化合物からなる記録膜と組み合わせた時に、特に書き換え寿命向上の効果が顕著になるという点についての示唆は見られない。また、特公平7-111786号公報にはAu-In-Sb-Te 合金の最適組成についての記述も存在しない。

【0013】光ビームに対する記録膜の記録消去時の相対速度が1～3m/s で使用される光記録媒体にあっては、前記 $\alpha$ 及び $\beta$ が、0原子% $<\alpha\leq 25$ 原子%、7原子% $\leq\beta\leq 18$ 原子%であり、前記 $\gamma$ 及び $\delta$ が、30原子% $\leq\gamma< 45$ 原子%の時には32原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、45原子% $\leq\gamma< 49$ 原子%の時には30原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、49原子% $\leq\gamma\leq 55$ 原子%の時には35原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$  原子%であるAu-In-Sb-Te 合金の記録膜を用いることが好ましい。

【0014】また、光ビームに対する記録膜の記録消去時の相対速度が5～7m/s で使用される光記録媒体にあっては、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ が、1原子% $\leq\alpha\leq 16$

原子%、8原子% $\leq\beta\leq 17$ 原子%、41原子% $\leq\gamma< 63$ 原子%、24原子% $\leq\delta\leq 36$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$  原子%であるAu-In-Sb-Te 合金の記録膜を用いることが好ましく、或いは、請求項6に係る発明のように、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ が、0原子% $<\alpha\leq 17$ 原子%、3原子% $\leq\beta< 8$ 原子%、51原子% $\leq\gamma\leq 67$ 原子%、26原子% $\leq\delta\leq 33$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$  原子%であるAu-In-Sb-Te 合金の記録膜を用いることが好ましい。

【0015】また、光記録媒体の諸性質に影響を与えない範囲で、請求項4に係る発明のように、第1保護膜及び第2保護膜の少なくとも一方に、更に酸素を含ませてもよい。また、請求項5に係る発明のように、ZnS とSiO<sub>2</sub>を含む混合膜中のSiO<sub>2</sub>のモル比が、10%～30%であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。図1～図3は、本発明の光記録媒体の好ましい構成例を示す断面図である。図1に示した光記録媒体1は、基板2上に、第1保護膜3、記録膜4、第2保護膜5、反射膜6、及びラッカー層7をこの順で積層した構造を有する、片面記録用の光記録媒体である。

【0017】また、図2に示した光記録媒体1は、基板2上に、第1保護膜3、記録膜4、第2保護膜5、反射膜6、ラッカー層7、接着層8、及び上部基板9をこの順で積層し、機械的強度を高めた片面記録用の光記録媒体である。また、図3に示した光記録媒体1は、2枚の基板2の上に、それぞれ第1保護膜3、記録膜4、第2保護膜5、反射膜6、及びラッカー層7をこの順で積層し、この2枚の光記録媒体を、ラッカー層7側を対向させて、接着層8を介して接合した、両面記録用の光記録媒体である。尚、図2及び図3に示した光記録媒体では、ラッカー層7を省くこともできる。

【0018】上記の図1～図3に示す構成例の他にも、C/N、消去比、変調度、記録感度、繰り返し記録消去の寿命等の改善を目的として、図1～図3に示した光記録媒体1の基板2と第1保護膜3の間、及び/又は第1保護膜3と記録膜4の間、及び又は記録膜4と第2保護膜5の間、及び/又は第2保護膜5と反射膜6の間に、1層或いは複数層の補助層を挿入した構成の光記録媒体も可能である。この場合、補助層を構成する物質は誘電体或いは金属等が好ましい。

【0019】基板2には、用いる光ビームに対して透明である材質、例えば、樹脂やガラス等から構成することが好ましく、特に、取り扱いが容易で安価であることから、樹脂が好ましい。樹脂として具体的には例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。基板の形状及び寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その

厚さは、通常、0.5～3 $\mu$ m程度、直径は40～360 $\mu$ m程度である。また、基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0020】第1保護膜3及び第2保護膜5は、記録膜4の結晶状態の変化に伴う反射率の変化を、第1保護膜3と第2保護膜5との間での多重反射によって拡大し、変調度（結晶状態と非晶質状態との反射率の差）を高める作用、並びに、記録時に、記録膜4に残った熱を熱伝導により適度な速度で放出する作用を有する。第1保護膜3及び第2保護膜5は、ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜からなり、少なくとも一方の保護膜に更に窒素(N)を含ませて構成されている。ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜中のSiO<sub>2</sub>のモル比は10%～30%であることが好ましい。SiO<sub>2</sub>のモル比が10%未満だと結晶粒径が大きくなり、膜の緻密性が悪くなる。一方、30%を越えると混合膜の屈折率が小さくなり、光学特性の観点から好ましくない。

【0021】ZnSとSiO<sub>2</sub>のモル比が上記範囲で与えられるZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜は、光記録媒体用に通常用いられる350nm～850nmの波長の光ビームに対して略透明であり、記録膜物質よりも高融点で、しかも適度な硬度と柔軟性を持つ等、光記録媒体用保護膜として優れた性能を持っている。しかしながら、記録・消去を行う際の加熱、冷却の繰り返しに伴い保護膜が劣化したり、保護膜中の元素（特にイオウ）が記録膜中に拡散して記録膜の性能を劣化させる等のため、光記録媒体の記録消去の繰り返し回数には限界があった。特に、上記保護膜に関連する繰り返し寿命の限界は、Ag-In-Sb-Te合金やAu-In-Sb-Te合金等のカルコバイライト型化合物を記録膜に用いた時に顕著であり、ZnSとSiO<sub>2</sub>とからなる保護膜を、Ge-Sb-Te合金からなる記録膜と組み合わせて用いた場合には既に10万回程度の記録消去の繰り返しが可能であるのに対し、カルコバイライト型化合物からなる記録膜と組み合わせて用いた場合には繰り返し寿命は一千回～数万回に留まっていた。加熱、冷却の繰り返しに伴う保護膜の劣化は記録膜の種類に依らず生じているはずであるから、Ge-Sb-Te合金とカルコバイライト型化合物との上記の寿命差は、Ge-Sb-Te合金からなる記録膜が保護膜中の元素（特にイオウ）との拡散混合によってあまり変化しないのに対し、カルコバイライト型化合物からなる記録膜は大きく劣化するためであると考えられる。

【0022】このような問題を解決するために、第1保護膜3と第2保護膜5の少なくとも一方には更に窒素を含ませてある。ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜への窒素の添加の効果は、1つには、従来から指摘されているように、欠陥の少ない緻密な膜を作って保護膜の機械強度を向上させることである。これにより、加熱、冷却の繰り返しに伴う保護膜の劣化を抑制し、繰り返し寿命が向上する。窒素添加の第2の効果は、保護膜中の元素（特にイオウ）の拡散を抑制することである。この第2の効果により、

Ag-In-Sb-Te合金やAu-In-Sb-Te合金等のカルコバイライト型化合物からなる記録膜を用いた光記録媒体において、特に顕著に繰り返し寿命の向上を実現できる。保護膜中の元素（特にイオウ）の拡散を抑制するという観点からは、窒素の添加を第1保護膜3に対して行うことが有効である。なぜならば、第2保護膜5は高い放熱作用を持つ反射膜6と接しているため、第1保護膜3に比べてあまり高温にならず、従って、第2保護膜5から記録膜への元素（特にイオウ）の拡散はそれほど頻繁には生じないためである。

【0023】尚、第1保護膜3及び第2保護膜5中には影響の少ない範囲内で、酸素、水素、炭素、フッ素等の他の元素を含めることができる。これらの元素を添加することにより、更に欠陥の少ない緻密な膜が期待でき、保護膜の機械的強度を向上させることができる。第1保護膜3及び第2保護膜5の形成方法は特に限定されないが、スパッタ法、真空蒸着法、プラズマCVD法、光CVD法、電子ビーム蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。例えば、ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜をスパッタ法で形成する場合は、Arガス雰囲気中でZnSとSiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタすればよい。また、ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜に窒素を含ませるためには、ArとN<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中でZnSとSiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ（反応性スパッタ）すればよい。このとき、雰囲気ガス中のN<sub>2</sub>ガス分圧は0.01Pa以上0.7Pa以下であることが好ましい。0.01Paより小さいと、第1保護膜3への窒素混合の効果が現れない。また、0.7Paより大きいと成膜効率が低下する。

【0024】高い変調度を得るという光学特性の観点からは、第1保護膜3の厚さは50～300nmであることが好ましく、第2保護膜5の厚さは10～60nm又は100～250nmであることが好ましい。熱的には、第2保護膜5の厚さが薄いと、記録膜4と反射膜6の間を断熱する効果が小さくなり、記録時に記録膜4に蓄熱された熱は高い放熱作用を持つ反射膜6に速やかに散逸する。従って、10～60nm程度の薄い第2保護膜5を持つ光記録媒体で記録並びに消去を実現するためには、記録膜材料がレーザー光による加熱に対し高い感度を持つ必要がある。

【0025】従来、Ge-Sb-Te等のカルコゲン系記録膜材料を用いた光記録媒体では、記録膜材料が十分な感度をもっていないために、第2保護膜5の厚さを100～250nmとした構造をとっていた。一方、Au-In-Sb-Te系合金並びにAg-In-Sb-Te系合金の記録膜材料は、レーザー光による加熱に対し高い感度をもつため、それらを記録膜4に用いた光記録媒体においては、第2保護膜5の厚さを10～60nmとすることができる。この構造では、記録時の記録膜4の冷却速度が速くなる急冷型となるため、記録マークのエッジが明瞭となって記録密度の高密度化が可能であり、しかも、ジッターが低くなるという利点がある。更に、膜厚が薄いので第2保護膜5をスパッタ等によって作製する時間を短縮でき、生産性の向上につな

がる。

【0026】記録膜4には、上述したような理由から、Au-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te-V 合金、Cu-In-Sb-Te 合金、Pd-In-Sb-Te 合金等のカルコバイライト系化合物を用いることが好ましい。しかも、これらの記録膜4と前記第1保護膜3及び第2保護膜5とを組み合わせることにより、記録消去の繰り返し性能の顕著な向上が得られる。記録膜4の厚さは特に限定されないが、高反射率と高変調度（記録状態と未記録状態との反射率の差が大きいこと）を実現するために、通常、10~200 nm、特に15~150 nmとすることが好ましい。また、記録膜4の形成方法は特に限定されないが、スパッタ法や真空蒸着法、プラズマCVD法、光CVD法、電子ビーム蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0027】記録膜4にAu-In-Sb-Te合金を用いる場合には、それぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ で表されるAu、In、Sb、及びTeの組成比率が、0原子% $<\alpha\leq 25$ 原子%、3原子% $\leq\beta\leq 18$ 原子%、30原子% $\leq\gamma\leq 67$ 原子%、24原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%（ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$ 原子%）であることが好ましい。特に、光ビームに対する記録膜の記録消去時の相対速度が1~3m/sで使用される光記録媒体においては、前記 $\alpha$ 及び $\beta$ が、0原子% $<\alpha\leq 25$ 原子%、7原子% $\leq\beta\leq 18$ 原子%であり、前記 $\gamma$ 及び $\delta$ が、30原子% $\leq\gamma<45$ 原子%の時には32原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、45原子% $\leq\gamma<49$ 原子%の時には30原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、49原子% $\leq\gamma\leq 55$ 原子%の時には35原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$ 原子%であることが好ましい。また、光ビームに対する記録膜の記録消去時の相対速度が5~7m/sで使用される光記録媒体においては、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ が、1原子% $\leq\alpha\leq 16$ 原子%、8原子% $\leq\beta\leq 17$ 原子%、41原子% $\leq\gamma<63$ 原子%、24原子% $\leq\delta\leq 36$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$ 原子%であるか、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び $\delta$ が、0原子% $<\alpha\leq 17$ 原子%、3原子% $\leq\beta<8$ 原子%、51原子% $\leq\gamma\leq 67$ 原子%、26原子% $\leq\delta\leq 33$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$ 原子%であることが好ましい。上記の組成範囲を越えると、良好な繰り返し記録消去特性が得られなくなる。

【0028】記録膜4の組成は、X線マイクロアナライザーにより測定するのが簡便であり、本実施形態でもこの方法によって組成を決定している。その他にも蛍光X線、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、発光分析等の分析法が考えられるが、それらを用いる場合には、X線マイクロアナライザーで得られる値との校正をする必要がある。

【0029】反射膜6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体或いはこれらの1種以上を含む合金等の高反射率金属、或いは、Si、窒化Si、

炭化Si等の高反射率半導体から構成すればよい。反射膜6の厚さは、30~300 nmとすることが好ましい。厚さが30nm未満であると十分な反射率が得難くなるし、記録時に、記録膜4に残った熱を放出する効果が低減する。また、300 nmを超えても反射率や熱放出効果の顕著な向上は見られない。反射膜6はスパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0030】ラッカー層7は、耐擦傷性や耐腐食性の向上のために設けられる。このラッカー層7は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。ラッカー層7の厚さは、通常、0.1~100  $\mu\text{m}$ 程度であり、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート等、通常の方法により形成すればよい。

【0031】接着層8は、種々の有機系の物質から構成されることが望ましいが、熱可塑性物質、粘着性物質、放射線硬化型化合物やその組成物を電子線や放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。接着層8の厚さは、通常、0.1~100  $\mu\text{m}$ 程度であり、接着層8を構成する物質により選ばれる最適な方法、例えば、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート、ロールコート等により形成すればよい。

【0032】また、上部基板9は、上述した基板2と同様の樹脂で構成することができる。一般に、相変化型光記録媒体の作製時には、記録膜4は非晶質状態であり、オーバーライト可能な光記録媒体とするためには何らかの方法で記録膜4を結晶化（初期化）する必要がある。光記録媒体1の初期化方法としては、半導体レーザーによる方法、Arレーザーによる方法、フラッシュランプによる方法等種々の方法を用いることができる。

【実施例】次に、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

【0033】（実施例1~4）直径120mm、厚さ1.2mmのグループ付きポリカーボネート基板2の上に、第1保護膜3、記録膜4、第2保護膜5、反射膜6、及びラッカー層7をこの順で形成し、図1の構成を有する光記録媒体1とした。基板2のグループは、トラックピッチ1.6  $\mu\text{m}$ 、幅0.5  $\mu\text{m}$ 、深さ50nmとした。

【0034】第1保護膜3は、ZnS-SiO<sub>2</sub>（SiO<sub>2</sub>: 20 mol%）をターゲットとし、ArとN<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中でRF反応性スパッタ法により作製した。そのときのArガスとN<sub>2</sub>ガスの分圧はそれぞれ0.36Pa、0.18Paであり、第1保護膜3の厚さは190 nmとした。記録膜4は、In-Sb-Teターゲット上にIn、Sb、Te、Ag、Cu、Pd、Vの各チップを載せて組成を変化させる方法で、DCスパッタ法により作製した。記録膜4の厚さは20nmとした。

【0035】記録膜4の組成は、フィリップス社製EDAX装置システムを用い、X線マイクロアナライザーに

より測定した。即ち、ポリカーボネート平板上に膜厚が約50nmの記録膜4をスパッタ法により作製後、X線マイクロアナライザーにより試料のエネルギースペクトルを検出した。検出されたエネルギースペクトルからポリカーボネート平板等のバックグラウンドを除去し、記録膜4のみのエネルギースペクトルを導出した。このエネルギースペクトルから記録膜4の構成元素の定量を行い、記録膜4の組成とした。

【0036】第2保護膜5は、ZnS-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 20 mol %) をターゲットとし、Arガス雰囲気中でRFスパッタ法により作製した。第2保護膜5の厚さは20nmとした。反射膜6は、Alをターゲットとし、DCスパッタ法により作製した。厚さは75nmとした。ラッカー層7は、紫外線硬化型樹脂をスピンコート法により塗布した後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後のラッカー層7の厚みは10μmであった。

【0037】光記録媒体1作製後の記録膜4は非晶質であった。このため、波長 810 nm の大出力半導体レーザー光により記録膜4を十分に結晶化させ初期化状態とした。光記録媒体1の評価は、波長780nmの半導体レーザー光をNA=0.5 の対物レンズを通して基板2側から照射し、記録膜4の表面で直径約1μmのスポット径に絞り込むことにより行った。記録時には、照射するレーザー\*

\*パルスをマルチパルス化して記録を行った。記録パワーは13mW、消去パワーは6mW、マルチパルスのボトムパワーは1mW、再生パワーは1mWとした。

【0038】ディスク特性としては、繰り返し記録消去の寿命を次のような方法で測定した。即ち、繰り返し記録消去特性は、線速2.8m/sでEFM変調方式のランダム信号を繰り返しオーバーライトし、所定回数のオーバーライト毎に線速1.4m/sで再生を行い、3T信号のジッターを測定した。ジッターが35nsを越える回数を繰り返し記録消去の寿命とし、例えば「1,000 ~10,000」等のように一定の範囲で示した。これは製造条件や評価条件により、表示した範囲内で特性が変わり得ることを示す。

【0039】このような方法で作製した実施例1~4の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表1に示す。(比較例1~4) 第1保護膜3を、ZnS-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 20 mol %) をターゲットとし、Arガス雰囲気中でRFスパッタ法により作製した以外は、実施例1~4と同様にして光記録媒体を作製した。このような方法で作製した比較例1~4の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表1に示す。

【0040】

【表1】

	記録膜組成 (原子%)							第1保護膜組成	第2保護膜組成	ディスク特性 繰り返し記録消去回数 (回)
	Ag	Cu	Pd	In	Sb	Te	V			
実施例1	9.1	/	/	12.1	46.6	32.2	/	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	2,000 ~4,000
実施例2	9.0	/	/	12.3	46.2	32.1	0.4	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1,000 ~4,000
実施例3	/	8.7	/	12.2	46.6	32.5	/	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1,000 ~4,000
実施例4	/	/	4.3	13.7	54.5	27.5	/	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	200 ~500
比較例1	9.1	/	/	12.1	46.6	32.2	/	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1,000 ~2,000
比較例2	9.0	/	/	12.3	46.2	32.1	0.4	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	100 ~1,000
比較例3	/	8.7	/	12.2	46.6	32.5	/	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	100 ~1,000
比較例4	/	/	4.3	13.7	54.5	27.5	/	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	10~100

【0041】表1において、第1保護膜3に窒素を含ませた実施例1~4の光記録媒体が、それぞれ対応する記録膜組成の比較例1~4の光記録媒体に比べ、繰り返し記録消去特性が向上していることがわかる。

(実施例5) 記録膜4を、In-Sb-Teターゲット上にIn、Sb、Te、Auの各チップを載せてDCスパッタ法により作製した以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製し、実施例5とした。

※【0042】(比較例5) 記録膜4を、In-Sb-Teターゲット上にIn、Sb、Te、Auの各チップを載せてDCスパッタ法により作製した以外は、比較例1と同様にして光記録媒体を作製し、比較例5とした。このようにな方法で作製した実施例5と比較例5の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表2に示す。

【0043】

【表2】

11

12

	記録膜組成 (原子%)				第1保護膜組成	第2保護膜組成	ディスク特性 繰り返し記録消去回数 (回)
	Au	In	Sb	Te			
実施例5	3.9	11.5	46.8	37.8	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40,000 ~ 60,000
実施例6	3.9	11.5	46.8	37.8	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	20,000 ~ 40,000
実施例7	3.9	11.5	46.8	37.8	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	40,000 ~ 60,000
実施例8	3.9	11.5	46.8	37.8	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N-O	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40,000 ~ 60,000
実施例9	5.1	11.8	43.7	39.4	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40,000 ~ 60,000
実施例10	13.2	11.7	37.1	38.0	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40,000 ~ 60,000
比較例5	3.9	11.5	46.8	37.8	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	10,000 ~ 30,000
比較例6	1.0	7.9	55.4	35.7	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1 ~ 50
比較例7	5.3	18.6	44.5	31.6	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1 ~ 50
比較例8	9.8	17.0	43.3	29.9	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1 ~ 50

【0044】実施例5の光記録媒体は、比較例5の光記録媒体に比べ、繰り返し記録消去特性が向上していることがわかる。また、表1と表2の比較から、記録膜4に

Au-In-Sb-Te 合金を用いた場合に、特に、繰り返し記録消去特性が向上していることがわかる。

(実施例6~8) 第1保護膜3の組成と第2保護膜5の組成を入れ替えた以外は、実施例5と同様にして光記録媒体を作製し、実施例6とした。

【0045】第1保護膜と第2保護膜の両方を、ZnS-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 20 mol%) をターゲットとし、ArとN<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中でRF反応性スパッタ法により作製した以外は、実施例5と同様にして光記録媒体を作製し、実施例7とした。第1保護膜を、ZnS-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 20 mol%) をターゲットとし、ArとN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中でRF反応性スパッタ法により作製した以外は、実施例5と同様にして光記録媒体を作製し、実施例8とした。ただし、混合ガス中のArガス、N<sub>2</sub>ガス、O<sub>2</sub>ガスの分圧は、それぞれ0.36Pa、0.18Pa、0.05Paとした。

【0046】このようにな方法で作製した実施例6~8の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表2に示す。第1保護膜3と第2保護膜の少なくとも一方に窒素を含ませた実施例6~8の光記録媒体は、第1保護膜3と第2保護膜に窒素を含まない比較例5の光記録媒体に比べ、繰り返し記録消去特性が向上していることがわかる。このことから、第1保護膜3及び/又は第2保護膜5に窒素を含ませることの効果が明らかである。

【0047】(実施例9、10) 記録膜4を、In-Sb-Teターゲット上にIn、Sb、Te、Auの各チップを載せて組成を振りながらDCスパッタ法により作製した以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製し、実施例9、実施例10とした。

(比較例6~8) 記録膜4の組成を異ならせた以外は、実施例9、10と同様にして光記録媒体を作製し、比較例6~8とした。

\* 【0048】このようにな方法で作製した実施例9、10と比較例6~8の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表2に示す。それぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 及び $\delta$ で表される、Au、In、Sb、及びTeの組成比率が、0原子% $<\alpha\leq 25$ 原子%、7原子% $\leq\beta\leq 18$ 原子%、30原子% $\leq\gamma< 45$ 原子%の時には32原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、45原子% $\leq\gamma< 49$ 原子%の時には30原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、49原子% $\leq\gamma\leq 55$ 原子%の時には35原子% $\leq\delta\leq 45$ 原子%、ただし、99原子% $\leq\alpha+\beta+\gamma+\delta\leq 100$ 原子%を満たす実施例5~10は、良好な繰り返し記録消去特性を示すが、組成比率が上記範囲にない比較例6~8は繰り返し記録消去特性が格段に悪化することがわかる。

【0049】(実施例11) 直径120 mm、厚さ0.6 mmのランド/グループを有する、2枚のポリカーボネート基板2の上に、それぞれ第1保護膜3、記録膜4、第2保護膜5、反射膜6、及びラッカー層7をこの順で積層し、この2枚の光記録媒体を、ラッカー層7側を対向させて、接着層8を介して接合し、図3の構成を有する光記録媒体1とした。基板2のランド/グループは、トラックピッチ0.74 $\mu$ m、深さ70nmとした。

【0050】第1保護膜3は、厚さを140 nmとした以外は、実施例1と同様にして作製した。記録膜4は、厚さを22nmとした以外は実施例5と同様にして作製した。第2保護膜5は、厚さを25nmとした以外は、実施例1と同様にして作製した。反射膜6は厚さを100nmとした以外は実施例1と同様にして作製した。ラッカー層7は、実施例1と同様にして作製した。接着層8は、紫外線硬化型樹脂をスクリーンコート法により塗布した後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の接着層8の厚みは30~50 $\mu$ mであった。

【0051】光記録媒体1作製後の記録膜4は非晶質であった。このため、波長810 nmの大出力半導体レーザー光により記録膜4を十分に結晶化させ初期化状態とした。光記録媒体1の評価は、波長635nmの半導体レーザー



一光をNA=0.6の対物レンズを通して基板2側から照射し、記録膜4の表面で直径約1 $\mu$ mのスポット径に絞り込むことにより行った。記録時には、照射するレーザーパルスをマルチパルス化して記録を行った。記録パワーは12mW、消去パワーは6mW、マルチパルスのボトムパワーは1mW、再生パワーは1mWとした。

【0052】ディスク特性としては、繰り返し記録消去の寿命を次のような方法で測定した。即ち、繰り返し記録消去特性は、線速6.0m/sで8/16変調方式のランダム信号を繰り返しオーバーライトし、所定回数のオーバーライト毎に線速6.0m/sで再生を行い、ランダム信号のジ\*

\*ッターを測定した。ジッターが基準クロック(34.27ns)の15%を越えるまでのオーバーライトの回数を繰り返し記録消去の寿命とした。

【0053】このような方法で作製した光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を実施例11として表3に示す。(比較例9)第1保護膜を、ZnS-SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>:20mol%)をターゲットとし、Arガス雰囲気中でRFスパッタ法により作製した以外は、実施例11と同様にして光記録媒体を作製し、比較例9として表3に示す。

【0054】

【表3】

	記録膜組成(原子%)				第1保護膜組成	第2保護膜組成	ディスク特性 繰り返し記録消去回数(回)
	Au	In	Sb	Te			
実施例11	7.7	4.6	53.0	28.7	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	150,000~200,000
実施例12	1.0	7.2	63.9	27.9	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	150,000~200,000
実施例13	2.8	15.8	54.8	26.6	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	150,000~200,000
比較例9	7.7	4.6	53.0	28.7	ZnS-SiO <sub>2</sub>	ZnS-SiO <sub>2</sub>	100,000~120,000
比較例10	3.0	12.9	39.3	44.8	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1~50
比較例11	5.8	7.6	50.3	36.3	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1~50
比較例12	12.0	16.9	40.6	30.5	ZnS-SiO <sub>2</sub> -N	ZnS-SiO <sub>2</sub>	1~50

【0055】第1保護層3に窒素を含む実施例11の光記録媒体は、第1保護層3及び第2保護層5のいずれにも窒素を含まない比較例9の光記録媒体に比べ、繰り返し記録消去特性が向上していることがわかる。

(実施例12、13)記録膜4を、In-Sb-Teターゲット上にIn、Sb、Te、Auの各チップを載せて組成を振りながらDCスパッタ法により作製した以外は、実施例11と同様にして光記録媒体を作製し、実施例12、13とした。

【0056】(比較例10~12)記録膜4の組成を異ならせた以外は、実施例12、13と同様にして光記録媒体を作製し、比較例10~12とした。このような方法で作製した実施例12、13と比較例10~12の光記録媒体の記録膜組成とディスク特性を表3に示す。

【0057】それぞれ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 及び $\delta$ で表される、Au、In、Sb、及びTeの組成比率が、1原子% $\leq \alpha \leq 16$ 原子%、8原子% $\leq \beta \leq 17$ 原子%、41原子% $\leq \gamma \leq 63$ 原子%、24原子% $\leq \delta \leq 36$ 原子%、或いは、0原子% $< \alpha \leq 17$ 原子%、3原子% $\leq \beta < 8$ 原子%、51原子% $\leq \gamma \leq 67$ 原子%、26原子% $\leq \delta \leq 33$ 原子%、ただし、99原子% $\leq \alpha + \beta + \gamma + \delta \leq 100$ 原子%を満たす実施例11~13は、良好な繰り返し記録消去特性を示すが、保護膜に窒素を含ませた場合でも組成比率が上記範囲にない比較例10~12は繰り返し記録消去特性が極端に悪化することがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、※

※ZnSとSiO<sub>2</sub>を含む混合膜からなる保護膜とカルコパイライト型化合物からなる記録膜を組み合わせた光記録媒体において、保護膜に窒素を含ませることにより、良好な繰り返し記録消去特性を有する光記録媒体を得られるという効果がある。

【0059】請求項3に係る発明によれば、光記録媒体の繰り返し記録消去特性をより一層向上できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の膜構成の一例を示す断面図

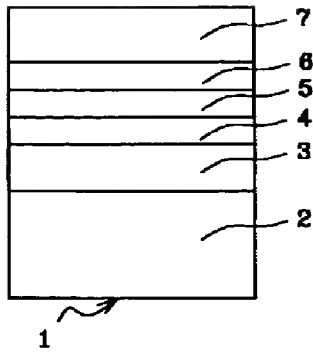
【図2】本発明の光記録媒体の膜構成の他の例を示す断面図

【図3】本発明の光記録媒体の膜構成の更に他の例を示す断面図

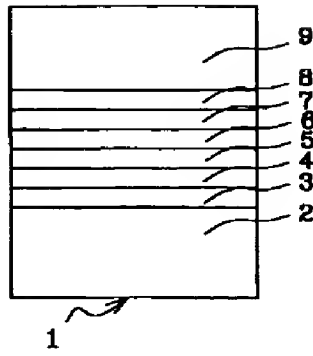
【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 第1保護膜
- 4 記録膜
- 5 第2保護膜
- 6 反射膜
- 7 ラッカー層
- 8 接着層
- 9 上部基板

【図1】



【図2】



【図3】

